

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-23429

(P2002-23429A)

(43) 公開日 平成14年1月23日 (2002.1.23)

(51) Int.Cl.
G 0 3 G 9/113

識別記号

F I
G 0 3 G 9/10

テーマコード(参考)

3 5 1 2 H 0 0 5

3 5 2

3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2000-207557(P2000-207557)

(22) 出願日 平成12年7月7日(2000.7.7)

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(71) 出願人 000231970

パウダーテック株式会社

千葉県柏市十余二217番地

(72) 発明者 中村 安成

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(74) 代理人 100070150

弁理士 伊東 忠彦

最終頁に続く

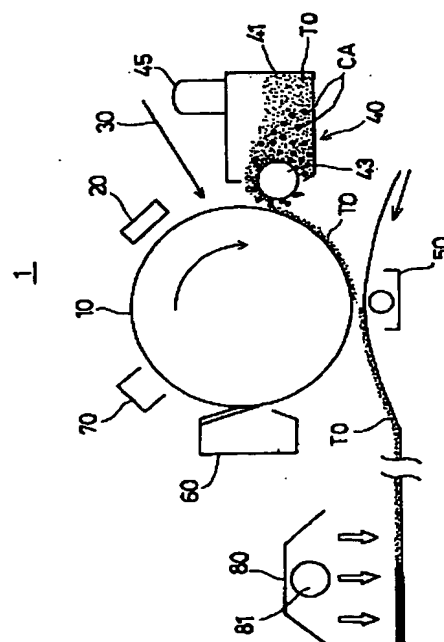
(54) 【発明の名称】 2成分現像剤及びこれを用いた画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 電子写真法による画像形成において、高速で実施しても現像能力が高く、かつ長期の画像形成を行っても現像能力の劣化が少ない2成分現像剤を提供する。

【解決手段】 磁性粒子の表面を少なくとも樹脂でコーティングしたキャリアと、絶縁性のトナーを含む電子写真用の2成分現像剤であって、前記磁性粒子の平均粒子径が30～90 μ mであり、かつ前記キャリアの凝集度が2～15%である。

2成分現像方式の画像形成装置の一部構成を模式的に示す図



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 磁性粒子の表面を少なくとも樹脂でコーティングしたキャリアと、絶縁性のトナーとを含む電子写真用の 2 成分現像剤であって、

前記磁性粒子の平均粒子径が $30 \sim 90 \mu\text{m}$ であり、かつ前記キャリアの凝集度が $2 \sim 15\%$ であることを特徴とする 2 成分現像剤。

【請求項 2】 前記キャリアは磁性粒子の表面を少なくとも架橋型シリコン樹脂でコーティングして形成され、前記シリコン樹脂のクロロホルム可溶分が $5 \sim 20\%$ であることを特徴とする請求項 1 記載の 2 成分現像剤。

【請求項 3】 前記キャリアは磁性粒子の表面を少なくとも導電性カーボンと架橋型フッ素変性シリコン樹脂とを含有する樹脂によりコーティングして形成され、前記磁性粒子表面の $70 \sim 95\%$ が $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ のコーティング層で被覆されていることを特徴とする請求項 1 記載の 2 成分現像剤。

【請求項 4】 磁性粒子の表面を少なくとも導電性カーボンと架橋型フッ素変性シリコン樹脂とを含有する樹脂によりコーティングしたキャリアと、絶縁性のトナーとを含む電子写真用 2 成分現像剤であって、前記磁性粒子表面の $70 \sim 95\%$ が $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ の前記コーティング層で被覆され、かつ当該コーティング層のクロロホルム可溶分が $5 \sim 20\%$ であり、さらに前記磁性粒子の平均粒子径が $30 \sim 90 \mu\text{m}$ であり、かつキャリアの凝集度が $2 \sim 15\%$ であることを特徴とする 2 成分現像剤。

【請求項 5】 磁性粒子の表面を少なくとも導電性カーボンと架橋型フッ素変性シリコン樹脂とを含有する樹脂によりコーティングしたキャリアと、絶縁性のトナーとを含む 2 成分現像剤により画像形成を行う画像形成装置であって、前記磁性粒子表面の $70 \sim 95\%$ が $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ の前記コーティング層で被覆され、かつ当該コーティング層のクロロホルム可溶分が $5 \sim 20\%$ であり、さらに前記磁性粒子の平均粒子径が $30 \sim 90 \mu\text{m}$ であり、かつキャリアの凝集度が $2 \sim 15\%$ である前記キャリアを用いて現像を行うことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真法を利用して感光体上に形成した静電潜像を現像する際に用いる 2 成分現像剤に関する。また、前記 2 成分現像剤を用い高速での画像形成が可能であり、かつ長期に渡り良好な印字特性が得られる画像形成装置を提供することにある。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法として例えば米国特許第 2297691 号公報等に記載された方法が周知である。これは一般には光導電性絶縁体である感光体（フォ

トコンドラム等）を利用し、コロナ放電等によりこの感光体上に様な静電荷を与える。この感光体上に様々な手段により光像を照射することによって、静電潜像を形成する。次いで、上記潜像をトナーと呼ばれる微粉末を用いて前記静電潜像を可視像（トナー像）化する。このトナー像を必要に応じて紙等に転写した後、加圧、加熱、溶剤蒸気、光等の照射等の定着手段によって紙等の記録媒体上に定着させて複写物を得るものである。このような、電子写真技術を用いた画像形成装置としては例えばプリンタ、複写機、FAX 等がよく知られている。

【0003】 画像形成装置に用いる現像剤としては、トナー粒子のみからなるいわゆる 1 成分現像剤と、トナー粒子とキャリアとを含むいわゆる 2 成分現像剤が知られている。近年において、より高速に画像形成を行うことが可能な画像形成装置への要求が強く、そのためには 2 成分現像剤がより適している。

【0004】 上記 2 成分現像剤は、一般に磁性を有するキャリア粒子と絶縁性のトナー粒子とから成っている。感光体上の静電潜像を現像する場合は、現像器内でキャリアとトナーが攪拌されながらトナーのみが消費され、キャリアは繰り返し使用される。この攪拌でトナーがキャリアから所定の電荷を付与されるので感光体側に移動して、上記トナー像を形成することができる。しかし、この攪拌ストレスによって、トナーとキャリアは帯電と放電のバランスが崩れ過剰帯電となったり、キャリア表面のコーティング樹脂の剥離や、トナーのキャリア表面へのフィルミングにより電気抵抗変化を招く場合がある。

【0005】 トナーの現像性はトナーの電荷量と現像部における電界の強さに依存するため、トナーの帯電量が過剰に上昇すれば潜像を埋めるトナー数が減少するので、印字濃度が低下することになる。また、キャリア表面のコーティング樹脂の剥離やトナーによるフィルミングがあるとキャリアの電氣的抵抗が上昇する。このような場合には現像電界が弱まり、現像性が下り結果として印字濃度が低下することになる。このように、トナーとキャリアの状態が悪くなり、印字濃度が許容以下になると 2 成分現像剤は交換することが必要となる。その一方で、 1m/s 以上のスピードで用紙を搬送し、1 分間に 150 枚以上の印刷を行うヘビーデューティな高速プリンタでは、メンテナンス性、ランニングコスト低減の点から 2 成分現像剤の交換周期をより長くすることへの要求が益々強くなっている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 そのために、従来から、例えば特開平 7-72668 号公報等に開示するように、シリコン樹脂をフッ素変性することで 2 成分現像剤の長寿命化を図る技術が開示されている。しかし、ここで開示された技術では、前述したような 1m/s 以上ともなる高速なプロセス速度では過剰帯電によるチャ

ージアップが発生し、キャリアを十分に長寿命化することができない。

【0007】また、従来においてキャリアの樹脂コーティング被覆率についても検討がなされ、比較的低い被覆率が良いとされていた。例えば特開平4-188162号公報では、キャリアの樹脂コーティング被覆率を12%以下とする技術が開示されている。しかし、高速プロセスによる画像形成工程で用いた場合には、上記キャリアの電気抵抗が増加することを抑制できない。

【0008】さらに、特開昭57-96355号公報や特開平1-29856号公報には、シリコン樹脂を2層以上コートする方法や異なった樹脂を混合する方法が開示されている。しかし、上記従来の技術を高速プロセスによる画像形成工程で用いると、キャリア表面の樹脂同志がその境界面で剥離を起こす場合があり、使用できなくなる。

【0009】また、特開平10-20562号公報では、シリコン樹脂の未硬化分4.3%以下と記載され、また特公昭62-61948号公報では、30%以下が記載されているが、この条件では、トナーフィルミングとチャージアップを十分に防止できない。

【0010】したがって、本発明は前述従来の問題を解決し、電子写真法による画像形成において、高速で実施しても現像能力が高く、かつ長期の画像形成を行っても現像能力の劣化が少ない2成分現像剤を提供すること及び、これを用いた画像形成装置を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的は請求項1に記載される如く、磁性粒子の表面を少なくとも樹脂でコーティングしたキャリアと、絶縁性のトナーとを含む電子写真用の2成分現像剤であって、前記磁性粒子の平均粒子径が30~90 μm であり、かつ前記キャリアの凝集度が2~15%である2成分現像剤により達成することができる。

【0012】請求項1記載の発明によれば、過剰帯電によるチャージアップがなく長期に亘り安定したトナー帯電を得ることができる。ここで、凝集度は後に詳述する式(1)により求めることができる。この凝集度が15%を越えると、連続印刷(現像)において現像器内で高速攪拌された際に、凝集状態から解離されたキャリアによりチャージ状態が過剰となる。その一方で、2%未満であると、凝集が少ないため過剰なチャージアップはないが現像性が低下する。より好ましい、凝集度の範囲は4%~10%である。

【0013】また、請求項2に記載される如く請求項1記載の発明において、前記キャリアは磁性粒子の表面を少なくとも架橋型シリコン樹脂でコーティングして形成され、前記シリコン樹脂のクロロホルム可溶分が5~20%とすることにより、さらに高耐久性の2成分現

像剤を提供することができる。

【0014】請求項2記載の発明によれば、2成分現像剤の長寿命化が図れ、連続印刷によるチャージアップを抑制することができる。ここで、クロロホルム可溶分は後述する式(2)により求めることができる。前記シリコン樹脂中のクロロホルム可溶分が、5%未満であるとキャリア表面のコーティング層が硬くなり過ぎる傾向があるため、耐磨耗性は強いがキャリアとトナーとの帯電と放電のバランスが崩れ、連続印刷により過剰なチャージアップが発生し易くなる。その一方で、20%を越えるとキャリア表面のコーティング層が柔らかくなり過ぎて磨耗し易くなるので好ましくない。より好ましい、クロロホルム可溶分の範囲は5%~10%であり、さらに好ましくは5%~7%である。

【0015】また、上記目的は請求項3に記載される如く、請求項1記載の発明において、前記キャリアは磁性粒子の表面を少なくとも導電性カーボンと架橋型フッ素変性シリコン樹脂とを含有する樹脂によりコーティングして形成され、前記磁性粒子表面の70~95%が0.3~5 μm のコーティング層で被覆することにより、さらに高耐久性の2成分現像剤を提供することができる。

【0016】請求項3記載の発明によれば、2成分現像剤の適度なチャージを得ることができ、耐磨耗性をアップさせることもできる。0.3~5 μm のコーティング層が磁性粒子表面の被覆率が70%未満では、コーティングが不均一なため高速機ではコーティング層が剥離し易く、寿命が短くなる。その一方で、被覆率が95%超とすることは好ましいが、100%に近い被覆率を得るためには製造に時間を要するため実用上でコスト高が問題となる。

【0017】また、上記請求項1から3に記載した構成を全て含む発明は、請求項4に記載される如く、磁性粒子の表面を少なくとも導電性カーボンと架橋型フッ素変性シリコン樹脂とを含有する樹脂によりコーティングしたキャリアと、絶縁性のトナーとを含む電子写真用2成分現像剤であって、前記磁性粒子表面の70~95%が0.3~5 μm の前記コーティング層で被覆され、かつ当該コーティング層のクロロホルム可溶分が5~20%であり、さらに前記磁性粒子の平均粒子径が30~90 μm であり、かつキャリアの凝集度が2~15%とすることにより、さらに高耐久性の2成分現像剤を提供することができる。

【0018】請求項4記載の発明によれば、2成分現像剤は適度なチャージを得ることができ、耐磨耗性をアップさせることができる。よって、連続印刷によるチャージアップを抑制することができ長期に亘り安定したトナー帯電が可能な2成分現像剤を提供できる。

【0019】さらに、本発明の範疇には請求項5に記載される如く、磁性粒子の表面を少なくとも導電性カーボ

ンと架橋型フッ素変性シリコーン樹脂とを含有する樹脂によりコーティングしたキャリアと、絶縁性のトナーとを含む2成分現像剤により画像形成を行う画像形成装置であって、前記磁性粒子表面の70～95%が0.3～5μmの前記コーティング層で被覆され、かつ当該コーティング層のクロロホルム可溶分が5～20%であり、さらに前記磁性粒子の平均粒子径が30～90μmであり、かつキャリアの凝集度が2～15%である前記キャリアを用いて現像を行う画像形成装置も含み、本画像形成装置によっても上記目的を達成することができる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下では、本発明の2成分現像剤についてより詳細に説明する。第1の発明は平均粒子径が30～90μmである磁性粒子の表面を少なくとも樹脂でコーティングしたキャリアと絶縁性トナーとからなる*

$$\text{凝集度 (\%)} = (X/Y) \times 100 - 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

X：コーティング済のキャリアの粒度分布から計算した幾何平均粒径(μm)

Y：コーティングを除去したコア材の粒度分布から計算した幾何平均粒径(μm)

キャリア粒子は、磁性を有する粒子状のコア材の表面に樹脂剤をコーティングして形成されている。本発明者等は、コーティング前のコア材の平均粒径と、コア材の表面にコーティングを施して形成されるキャリアの平均粒径との比率から凝集度を定義した。微細な粒子であるコア材の表面に薄膜のコーティング層が形成されてキャリアとなる。このコーティング層は極めて薄いのでコア材の1粒子が必ずコーティング層を有したキャリア1粒子になるならば、上記凝集度(%)は、ほぼ0%となる。※

幾何平均粒径(μm)

$$\begin{aligned} &= (1/100) \times [\{ (250 + 177) / 2 \} \times \text{目開き} 177 \mu\text{m} \text{の篩い上に残ったサンプルの重量 (\%)} \\ &\quad + \{ (177 + 149) / 2 \} \times \text{目開き} 149 \mu\text{m} \text{の篩い上に残ったサンプルの重量 (\%)} \\ &\quad + \{ (149 + 105) / 2 \} \times \text{目開き} 105 \mu\text{m} \text{の篩い上に残ったサンプルの重量 (\%)} \\ &\quad + \{ (105 + 74) / 2 \} \times \text{目開き} 74 \mu\text{m} \text{の篩い上に残ったサンプルの重量 (\%)} \\ &\quad + \{ (74 + 63) / 2 \} \times \text{目開き} 63 \mu\text{m} \text{の篩い上に残ったサンプルの重量 (\%)} \\ &\quad + \{ (63 + 44) / 2 \} \times \text{目開き} 44 \mu\text{m} \text{の篩い上に残ったサンプルの重量 (\%)} \\ &\quad + \{ (44 + 37) / 2 \} \times \text{目開き} 37 \mu\text{m} \text{の篩い上に残ったサンプルの重量 (\%)} \\ &\quad + \{ (37 + 25) / 2 \} \times \text{目開き} 25 \mu\text{m} \text{の篩い上に残ったサンプルの重量 (\%)} \\ &\quad + \{ (25) / 2 \} \times \text{目開き} 25 \mu\text{m} \text{の篩いを通過したサンプルの重量 (\%)}] \end{aligned}$$

そして、凝集度(%)を求めるための具体的手順は以下の通りである。

*電子写真用2成分現像剤に関して、キャリアの凝集度を所定範囲とすることで、過剰帯電によるチャージアップが無く長期間に亘り安定したトナー帯電を可能とするものである。

【0021】本願発明者等は、キャリアの凝集度を以下の式により定義した。この凝集度が15%を超えると、連続印刷での現像器内で高速攪拌した際に、凝集状態が解離してチャージが過剰に上昇する傾向が強くなり、その反対に2%未満であると凝集が少ないのでチャージが過剰となることはないが現像性が低下する傾向が強くなることを確認して本発明に至ったものである。よってキャリアの凝集度の好ましい範囲は2%～15%であり、より好ましくは4%～10%である。前記キャリアの凝集度(%)は下記式(1)により定義した。

【0022】

※しかし、実際のキャリア粒子の中には複数のコア材を含み凝集した状態で樹脂剤により互いに付着した状態となるものが複数存在する。この点を前提に本願発明者等が定義したのが上記凝集度(%)である。

〔X値及びY値を求めるための幾何平均粒径の算出方法〕以下に示す方法でキャリア、コア材の平均粒子径を求める。

【0023】1)例えば、177、149、105、74、63、44、37、25μmの目開きの篩いを用いてキャリア或いはコア材の粒子をその粒径毎に分け、その重量を調べて粒度分布を測定する。

【0024】2)1)で得た数値を用い下記式により幾何平均粒子径であるX値又はY値を求める。

【0025】1)界面活性剤による洗浄、若しくは気流分級機、或いは25μmの目開きを持つメッシュの篩を

用い、使用前の2成分現像剤からトナーを完全に取り除いてキャリア粒子のみを得る。

【0026】2) 1) で得られたキャリアの粒度分布を測定し、キャリアの粒度分布とする。ここで上記X値を求めることができる。

【0027】3) 続いて、コア材の粒度分布を求めるための準備を行う。キャリア表面のコーティング層がアクリル樹脂等であり、熱により分解できる場合は加熱処理によりコーティング被覆膜を取り除く。ただし、ここで加熱処理ではコア材が溶融しない程度の温度までとする。例えば、200℃～700℃で15分程度を目処に加熱する。

【0028】4) コーティング層が架橋型ストレートシリコン樹脂、アクリル樹脂・ポリエステル樹脂・エポキシ樹脂・アルキッド樹脂・ウレタン樹脂等で変性した*

$$\text{凝集度 (\%)} = (X/Y) \times 100 - 100 \quad \dots\dots (1)$$

上記凝集度(%)が、磁性粒子(コア材)の平均粒子径が30～90μmである時に2～15%であると、過剰帯電によるチャージアップが無く長期に安定したトナー帯電を得ることができる2成分現像剤とすることができる。凝集度がこのような範囲であるときの効果は後述する実施例で明らかにする。

【0031】次に、磁性粒子表面を少なくとも架橋型シリコン樹脂でコーティングしたキャリアと絶縁性トナーからなる電子写真用2成分現像剤に関して、シリコンコーティング層のシリコン樹脂のクロロホルム可溶分を所定範囲とすることで、さらに長寿命化を図れ、連続印刷による過度なチャージアップを抑制し、長期間に亘り安定したトナー帯電を可能とする。

【0032】本発明者等は、キャリア表面をコーティングする架橋型シリコン樹脂に着目し、この樹脂層が硬過ぎても、柔らか過ぎても良くないと認識から、クロロホルムに可溶な重量%を所定範囲に定めることで、好適な2成分現像剤とすることができることを確認した。シリコン樹脂のクロロホルム可溶分が、下限値より小さいとキャリアコート層が硬くなり過ぎる傾向が強くなるため、耐磨耗性は強いがキャリアの帯電と放電のバランスが崩れ、連続印刷により過度なチャージアップが発生し易くなる。また、上限値より大きいとキャリアコート層が柔らかくなり磨耗し易くなってしまふ。

※40

$$\text{クロロホルム可溶分 (\%)} = (A - B) / A \times 100 \quad \dots\dots (2)$$

A (g) : 水洗浄したキャリア100g中でのカーボン量

B (g) : クロロホルム洗浄したキャリア100g中でのカーボン量

上記クロロホルム可溶分(%)が、5～20%であると、トナーとキャリアの帯電性が良くしかも耐磨耗性の面からも要求を満たす2成分現像剤とすることができる。クロロホルム可溶分はより好ましくは5～10%、さらに好ましくは5～7%である。このような範囲であ

*変性シリコン樹脂および架橋型のフッ素変性シリコン樹脂等の場合は熱処理によっては完全にコーティング層を除去できないので、2) で得られたキャリアを濃度5～20%で50～100℃のアルカリ水溶液に入れ、1時間以上攪拌してコア材を得るようにする。

【0029】5) その後水で十分洗浄し、乾燥機に入れ水分を完全に除去する。

【0030】6) 3) 又は5) の処理によりコーティング樹脂による凝集が解れてコア材粒子となる。よって、コア材の粒度分布を得ることができ、上記式よりY値を求めることができる。

【凝集度の計算】キャリアの粒度分布から得たX値と、コア材の粒度分布から得たY値を用いて式(1)から凝集度(%)を計算する。

※【0033】以下キャリア表面のコート層中のクロロホルム可溶分を測定する方法を例示する。

【キャリア表面コート層中のクロロホルム可溶分測定】

1) 界面活性剤による洗浄、若しくは気流分級機、或いは25μmの目開きを持つメッシュの篩を用い、使用前の2成分現像剤からトナーを除き、キャリアを得る。

【0034】2) 2つをビーカそれぞれにキャリア5gを粗精量し、片方のビーカにはイオン交換水、もう片方のビーカにはクロロホルムを入れてキャリアを浸す。

【0035】3) 各ビーカを10分間、超音波洗浄し、終了後、同じ溶液にて2回の濯ぎを行う。

【0036】4) 50℃で、3時間以上の乾燥を行う。

【0037】5) 各ビーカのキャリアのカーボン量分析を行う。この測定は5回ずつ行い、最高・低のデータを消去して3点の平均値を求める。なお、カーボン分析装置は、EMIA-110(堀場製作所製)を用いた。

【0038】6) コート層の中で架橋して高分子化したものはクロロホルムに不溶となるが、未反応部分はクロロホルムに可溶である。このような未反応部分の割合がキャリア表面の硬さに影響を及ぼしていると推測される。この未反応部分は水に対しては殆ど不溶である。よって、クロロホルム可溶分を以下の式(2)で求めることができる。

よる効果は後述する実施例で明らかにする。

【0039】次に、磁性粒子表面に少なくとも導電性のカーボンと架橋型フッ素変性シリコン樹脂とを含有する材料でコーティングしたキャリアと、絶縁性トナーからなる電子写真用2成分現像剤に関して、前記磁性粒子表面を0.3～5μmの層厚で所定の被覆率で被覆することで、さらなるチャージアップの低減と耐磨耗性の向上を図ることができる。よって、印字に影響が出るまでの時間を十分に確保できるので長寿命化が促進される。

【0040】本発明者等は、キャリア表面をコーティングしている架橋型シリコン樹脂に着目し、この架橋型シリコン樹脂がフッ素変性処理されており、さらに導電性カーボンを含むことが好ましく、このような樹脂層を磁性粒子（コア材）の表面に0.3～5μmの層厚で被覆率70～95%で被覆すると、好ましい2成分現像剤を得ることができることを確認した。

【0041】このような2成分現像剤は適度なチャージと耐磨耗性の向上が図られる。層厚が0.3～5μmのコーティング層が磁性粒子表面の70%未満ではコーティング状態が不均一であるため高速の画像形成装置で使用するするとコート層の剥離を生じ易く、キャリアの寿命が短くなる傾向がある。その一方、95%超の被覆率を確保しようとする製造に時間を要するためコスト高となり実用的でない。よって、被覆率は70～95%であるのが好ましく、より好ましくは80%～95%である。なお、層厚が0.3～5μmの範囲にあることが耐磨耗性と帯電制御の観点から好ましい。

【0042】ここで、キャリア表面のコーティング層の被覆率は以下のように測定することができる。

【0043】1) キャリア表面にPtの蒸着処理を施す。このようにキャリア表面にPtを被覆するのは、キャリア粒子の被覆率を測定するためにキャリア粒子を固定用の樹脂材に包埋することが必要だからである。この固定用樹脂材を研磨することでキャリア粒子の断面を露出させ、キャリアのコーティング層の状態を観察できる。キャリア表面の樹脂層と埋包用の固定樹脂材との境界線の明確化と包埋の際の膨潤を防止するため、キャリア表面にPtの蒸着膜を形成する。

【0044】2) 例えば、キャリアを固定用のエポキシ樹脂に包埋した後、よく乾燥してから研磨して、キャリアの断面形状を観察する。

【0045】3) 例えば、研磨して露出したキャリアの断面50個について、走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、キャリア外周方向にそって測定を行い、0.3μm～5μmの範囲の層厚となる領域と、この厚さ範囲から外れる領域の比率から被覆率を求める。

【0046】なお、前記コーティング層に含有される導電性カーボンはBET法による比表面積が700～1500m²/gを有していることが奨励される。700m²/g未満ではキャリアの電気抵抗を十分に下げることが困難となりチャージアップの原因となる場合がある。また、1500m²/gを超えると、導電性カーボンをコーティング層中に十分に分散できなくなり、コーティング層が磨耗し易く長寿命化を図ることが困難となるからである。

【0047】さらに、2成分現像剤のチャージアップ現象は特に、現像剤の使用初期段階での印刷（現像）で起こりやすい。このため、コーティング層の表面側のカーボン含有量が内側よりも多くなるように設定しておくこ

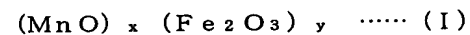
とで、かかる初期のチャージアップの問題を緩和することができる。逆に表面側のカーボン含有量が内側よりも少ないと、初期チャージアップが多く初期の現像性が悪くなる。

【0048】以上、本願に含まれる第1の発明から第3の発明について詳細に説明したが、これらの構成を全て含む構成の2成分現像剤であれば、高速な画像形成工程でも十分な耐磨耗性を備え、適度なチャージを長期に保証できる長寿命な2成分現像剤となることは明らかである。

【0049】以下さらに、前述した本発明の2成分現像剤で使用可能な材料について説明する。先ず、キャリアの本体である磁性粒子としてのコア材について説明する。

【0050】磁性粒子の材質としては、フェライト、マグネタイト、鉄粉等を用いることができるが、特にマンガフェライトは磁力が高く、ほぼ真球形であるため長寿命化の観点から有利である。さらに好ましくは、下記式（I）で示されるマンガフェライトであることが好ましい。

【0051】



【式中のx, yはmol比を示しかつ条件x+y=1.00、x=1.0～4.5を満足する。】

MnOのmol比xが1.0mol%未満であると、フェライト化反応後の安定性が悪くなる傾向があり、ストレス等により抵抗が変化して、現像性が劣ることになる。また、MnOのmol% xが4.5mol%を越えると、形状が悪くなり、現像器内でのストレス等によりトナーがキャリア表面に付着して、フィルムングによる抵抗変化を招き易くなるので好ましくない。

【0052】上記マンガフェライトの製造方法としては、例えばMnO換算で2.0mol%、Fe₂O₃換算で8.0mol%になるよう、各原材料の金属酸化物、金属炭酸塩、金属水酸化物を適量配合し、水を加え、湿式ボールミルで10時間粉碎・混合し、乾燥させた後、950℃で4時間保持する。これを湿式ボールミルで24時間粉碎し5μm以下の粒径とする。このスラリーを造粒乾燥し、窒素雰囲気中で1300℃で6時間保持した後、解砕しさらに所望の粒度分布に分級して得ることができる。

【0053】本発明で使用するのに好ましいキャリアは、例えば平均粒径が30～90μm、好ましくは50～80μmのフェライト系のコア材が好ましい。粒径が30μm未満であると、キャリア付着が発生し易くなり、また90μmを越えると画像品質が劣化する傾向が現われる。キャリアはこのコア材に、公知の方法、例えば流動床によるスプレードライ方式、ロータリドライ方式、万能攪拌機による液浸乾燥法等により、樹脂をコーティングすることにより得ることができる。キャリア表

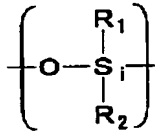
面の被覆率をアップさせるためには、流動床による方法が推奨される。

【0054】本発明に用いられるキャリア表面を被覆するために用いられる樹脂としては、各種の樹脂を用いることは可能である。例えばフッ素系樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素アクリル樹脂、アクリル・スチレン樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂・ポリエステル樹脂・エポキシ樹脂・アルキッド樹脂・ウレタン樹脂等で変性した変性シリコン樹脂および架橋型のフッ素変性シリコン樹脂等が挙げられる。好ましくはシリコン樹脂、フッ素変性シリコン樹脂が良く、さらに好ましくはフッ素変性シリコン樹脂が良い。また必要に応じて荷電制御剤、抵抗制御剤等を添加しても良い。シリコン樹脂の例としては、例えば下記(II)または(III)で示される繰り返し単位を有するものなどが挙げられる。

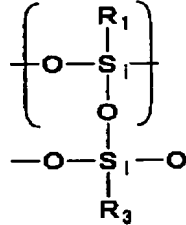
【0055】

【化1】

(II)



(III)



(ただし、 R_1 、 R_2 、 R_3 ：水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メトキシ基、 $\text{C}_1 \sim 4$ のアルキル基、フェニル基等の有機基である) また、フッ素変性シリコン樹脂の例としては、例えば、上記(II)、(III)とパーフロロアルキル基含有の有機ケイ素化合物を加水分解させて得られる架橋型フッ素変性シリコン樹脂などが挙げられる。パーフロロアルキル基含有の有機ケイ素化合物の例としては、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 等が挙げられる。

【0056】このような樹脂の被覆量としては、キャリアコア材に対して0.05~10.0wt%が好ましく、特に0.5~7wt%が好ましい。0.05wt%未満ではキャリア表面に均一な被覆層を形成することが難しく、また10.0wt%を越えるとキャリア同士の凝集が過度に発生してしまう。

【0057】樹脂をコア材に被覆後、焼き付けする場合は、外部加熱方式又は内部加熱方式のいずれを用いてもよい。例えば固定式又は流動式電気炉、ロータリー式電気炉、バーナー炉、又はマイクロウェーブによる焼き付

けを用いてもよい。焼き付けの温度は用いる樹脂により異なるが、融点又はガラス転移点以上の温度が必要である。熱硬化性樹脂又は縮合架橋型樹脂等では、十分に硬化が進む温度まで上昇させることが必要である。例えば、シリコン樹脂の場合、200~300℃の温度で物温を30分程度保持する。

【0058】このようにして、コア材の表面に樹脂を被覆、焼き付けされた後、冷却され、解砕、粒度調整を経て樹脂コーティング済のキャリア粒子が得られる。

【0059】また、解砕処理の後に、コート膜表面の粗れやバリを除去したり、コーティングにより凝集したキャリア粒子の解しをより十分に行うために、後処理を行うこともできる。後処理の方法はキャリア粒子に機械的ストレスを与えることができるものであれば良く周知の方法が使用できる。例えば、ナウターミキサ、ボールミル、パイプロミル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

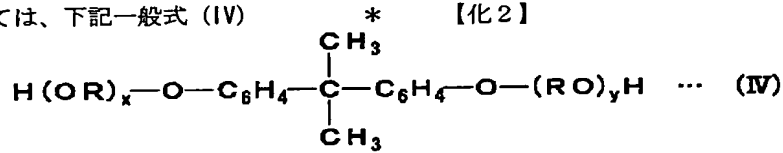
【0060】なお、前述したキャリアの凝集度を変化させる方法としては種々の方法があるが、例えば、コーティング、焼き付け後に機械的ストレスによる後処理を行い、凝集した粒子を解す方法がある。また単位時間あたりに噴霧するコーティング剤の量を変化させることで凝集度を変えることができる。さらに、コーティング樹脂の種類、希釈溶媒の種類によって、コーティング剤の乾燥速度が変更でき、それらによっても凝集度を変えることができる。

【0061】また、クロロホルム可溶分を変化させる方法としても種々の方法があるが、例えばキュア温度、キュア時間、キュア装置によって変えることができ、コーティング樹脂の種類、架橋剤や硬化触媒の種類、添加量によっても変えることができる。

【0062】また、被覆率については、例えば、コア材表面性状、コア材形状、コーティング量や単位時間あたりに噴霧するコーティング剤の量、あるいは機械的ストレスによる後処理条件によって変えることができる。次に本発明で使用可能なトナー粒子について説明する。上記キャリアと組合わせて使用することができるトナーとしては、以下のビスフェノールAをアルコール側の成分とし、そのアルキレンオキサイド付加物を含むバインダを用いたポリエステル系トナーが推奨される。このようなトナーはキャリア粒子への耐フィルミング性に優れている点で好ましい。

【0063】前記ポリエステル樹脂のアルコール成分中の80mol%以上が前記ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物からなるものであることが好ましい。より好ましくは90mol%以上、さらに好ましくは95mol%以上である。ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物の量が80mol%未満であると相対的に、臭いの発生原因となるモノマー使用量が多くなるため好ましくない。

【0064】ここで、前記ビスフェノールAアルキレン
オキサイド付加物としては、下記一般式 (IV)



(式中、Rはエチレン又はプロピレン基、x、yはそれぞれ1以上の整数である)で示される化合物が挙げられ、例えば、ポリオキシプロピレン(2.2)−2, 2−ビス(4−ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)−2, 2−ビス(4−ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)−2, 2−ビス(4−ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.2)−2, 2−ビス(4−ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)−ポリオキシエチレン(2.0)−2, 2−ビス(4−ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)−2, 2−ビス(4−ヒドロキシフェニル)プロパン等を挙げることができる。

【0066】上記化合物のうち、好ましくは、ポリオキシプロピレン(2.2)−2, 2−ビス(4−ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.2)−2, 2−ビス(4−ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)−2, 2−ビス(4−ヒドロキシフェニル)プロパン等である。これらの化合物は単独或いは2種以上を混合して用いてもよい。

【0067】なお、定着方式をフラッシュ定着で行う場合には、前記式ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物の中で、xおよびyが1でRがエチレン基である化合物が、ポリエステル中のアルコール成分として60mol%以上であることが好ましく、さらに好ましくは、80mol%以上である。これは、xおよびyが1でRがエチレン基である化合物が、例に挙げた化合物の中で最も反応性が高く、ポリエステル中の残モノマ、2量体、3量体を低減できるためである。

【0068】また、必要に応じて、他のアルコール成分を上記化合物と組合せて使用できる。例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2−プロピレングリコール、1, 3−プロピレングリコール、1, 4−ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4−ペンタンジオール、1, 5−ペンタンジオール、1, 6−ヘキサジオール等のジオール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等、その他の二価のアルコールを加えることもできる。

【0069】さらに、三価以上のアルコール成分としては、ソルビトール、1, 2, 3, 6−ヘキサントール、1, 4−ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4−ブタントリオール、1, 2, 5−ペンタントリ

*【0065】
【化2】

オール、グリセロール、2−メチルプロパントリオール、2−メチル−1, 2, 4−ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、その他の三価以上のアルコールを挙げることができる。

【0070】さらに、上記ポリエステルに用いる酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、又はこれらの無水物等を挙げることができ、好ましくはテレフタル酸/イソフタル酸である。これらのうち単独または2種以上を混合して用いてもよい。なお、フラッシュ定着の臭いが問題にならない範囲で、他の酸成分を上記化合物と組合せて使用できる。例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸等を挙げることができ、更にn−ブチルコハク酸、n−ブチルコハク酸、イソブチルコハク酸、イソブチルコハク酸、n−オクチルコハク酸、n−オクチルコハク酸、n−ドデシルコハク酸、n−ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸等のアルキルまたはアルケニルコハク酸、又はこれらの酸の無水物、低級アルキルエステル、その他の二価のカルボン酸を挙げることができる。また、ポリエステルに架橋を施すためには、三価以上のカルボン酸成分も同様に他の酸成分として混合使用可能である。三価以上のカルボン酸成分としては、1, 2, 4−ベンゼントリカルボン酸、1, 3, 5−ベンゼントリカルボン酸、その他のポリカルボン酸、及びこれらの無水物を挙げることができる。

【0071】前記アルコール成分と酸成分の反応を促進せしめる為、通常使用されているエステル化触媒、例えば酸化亜鉛、酸化第一錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジラウレート等を使用することができる。

【0072】上記トナーは、粉碎法等の公知の方法で製造できる。例えば、バインダ樹脂、着色剤、帯電制御剤等を、例えば、加圧ニーダ、ロールミル、エクストルダ等により、熔融混練して均一分散し、冷却後に、ジェットミル等により微粉碎化し、分級機、例えば、風力分級機等により分級して所望の粒径のトナーを得ることができる。構成成分としては、熱可塑性バインダ樹脂、カーボンブラック、帯電制御剤等から成り、必要に応じて、ワックス、磁性粉、粘性調整剤、その他の添加剤を含ませても良い。

【0073】また、バインダ樹脂は前記の樹脂を単独で用いることができるが、ポリエステルのほかにスチレン

アクリル、ポリエーテルポリオール、ウレタン、シリコン等の樹脂を必要に応じて、2種類以上のバインダを併用して使用することもできる。なお、トナーは帯電制御剤を含有することが好ましく、ニグロシン、4級アンモニウム塩、有機金属錯体、キレート錯体等を用いることができる。トナーの平均粒径は、5～13 μm の範囲が好ましい。なお、外添剤として、シリカ、酸化チタン、チタン酸バリウム、フッ素微粒子、アクリル微粒子等を併用して用いることもできる。シリカ微粉末としては、TG820（キャボット社製）、HVK2150（クラリアント社製）等の市販品が使用できる。

【0074】本発明の2成分現像剤は、前記キャリア粒子とトナー粒子とをトナー濃度1～10wt%、好ましくは2～6wt%で、ナウターミキサ等で混合することによって得られる。

【実施例】以下、本発明の実施例の2成分現像剤について、さらに具体的に述べるが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、下記において、複数示される製造例によるキャリア及びトナーについては、各製造条件と2成分現像剤として使用された時の評価結果を図1及び図2に纏めて示している。

【0075】図1は複数のキャリアについて、キャリアの凝集度、クロロホルム可溶分、被覆率等を変更した際の製造条件データ等を示している。図2は、図1に対応して、これらキャリアの凝集度、クロロホルム可溶分、被覆率と共に、2成分現像剤として使用したときのトナー帯電の過剰帯電状態、キャリアの電気抵抗変化、印字濃度及びかぶりについて評価した際のデータと、総合評価として優（◎）、良（○）、良可（○△）、可（△）及び不可（×）について示している。また、こちら2成分現像剤の評価では、高速プリンタF6760D（富士通社製）を用いプロセス速度を1152mm/sとして連続印刷を行っている。以下、先ずキャリアの製造例を示す。

キャリア製造例1

MnO換算で20mol%、Fe₂O₃換算で80mol%になるように各原材料を適量配合し、水を加え、湿式ボールミルで10時間粉碎・混合し乾燥させ、950℃で4時間保持した後、湿式ボールミルで24時間粉碎を行ったスラリーを造粒乾燥し、窒素雰囲気中で1300℃で6時間保持した後、解砕し粒度調整を行いマンガnfelait粒子（コア材）を得た。このマンガnfelait粒子は、印可磁場が3000エルステッドの時の磁化が95emu/gであった。

【0076】次に15%のトリフロロプロピル基を含有する架橋型フッ素変性シリコン樹脂を固形分換算で200g秤量し、1000ccのトルエン溶剤に溶解させ、導電性カーボン（ライオン社製ケッチェンブラックEC600JD、BET比表面積1270m²/g）を樹脂固形分に対し15%をボールミルにて分散した。

【0077】前記マンガnfelait粒子10kgに対し、上述のカーボンを分散させたコーティング樹脂溶液を流動床コーティング装置を用いコート時間が1時間になるように単位時間あたりの噴霧量を調整し、コーティングを行った。その後270℃で1時間焼き付けを行い、解砕処理、振動型ミルにて30分間後処理を行いキャリア1を得た。

【0078】このキャリア1の平均粒径（X値）を測定したところ、80.8 μm であり、磁性粒子（コア材）の平均粒子径（Y値）を測定したところ75.1 μm であった。また、凝集度、クロロホルム可溶分、被覆率を測定したところ、凝集度7.6%、クロロホルム可溶分6.1%であり、被覆率85.5%であった。

キャリア製造例2

振動型ミルによる後処理時間を3分にした以外は、キャリア製造例1と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア2を得た。

【0079】このキャリア2の凝集度、クロロホルム可溶分、被覆率を測定したところ、図2に示すように、凝集度14.4%、クロロホルム可溶分6.8%であり、被覆率91.3%であった。

キャリア製造例3

振動型ミルによる後処理時間を120分にした以外は、キャリア製造例1と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア3を得た。

【0080】このキャリア3の凝集度、クロロホルム可溶分、被覆率を測定したところ、図2に示すように、凝集度2.2%、クロロホルム可溶分5.7%であり、被覆率87.2%であった。

キャリア製造例4

単位時間あたりのコーティング樹脂溶液の噴霧量を変え、コート時間を0.7時間にした以外は、キャリア製造例1と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア4を得た。

【0081】このときの凝集度、クロロホルム可溶分、被覆率は図2に示すとおりであった。以下、コア材の平均粒径、コーティング後の平均粒径、凝集度、クロロホルム可溶分、被覆率については図1および図2に示す。

キャリア製造例5

単位時間あたりのコーティング樹脂溶液の噴霧量を変え、コート時間を1.5時間にした以外は、キャリア製造例1と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア5を得た。

キャリア製造例6

キュア時間を0.5時間に変更した以外は、キャリア製造例1と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア6を得た。

キャリア製造例7

キュア温度を300℃、キュア時間を5時間に変更した以外は、キャリア製造例1と同様の工程でコア材を製造

し、コーティングを行い、キャリア7を得た。

キャリア製造例8

キュア温度を220℃、キュア時間を0.1時間に変更した以外は、キャリア製造例1と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア8を得た。

キャリア製造例9

コア材の重量に対してコーティング量を1.7wt%に変更した以外は、キャリア製造例1と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア9を得た。

キャリア製造例10

コア材の重量に対してコーティング量を2.3wt%に変更した以外は、キャリア製造例1と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア10を得た。

キャリア製造例11

コーティング樹脂溶液の単位時間あたりの噴霧量を変えることでコート時間を0.5時間に変更した以外は、キャリア製造例1と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア11を得た。

キャリア製造例12

コーティング樹脂溶液の単位時間あたりの噴霧量を変えることでコート時間を10時間に変更した以外は、キャリア製造例1と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア12を得た。

キャリア製造例13

コーティング樹脂溶液の単位時間あたりの噴霧量を変えることでコート時間を0.5時間に変え、キュア時間を0.1時間に変えた以外はキャリア製造例1と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア13を得た。

キャリア製造例14

コーティング樹脂溶液の単位時間あたりの噴霧量を変えることでコート時間を0.5時間に変え、キュア時間を5時間に変えた以外はキャリア製造例1と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア14を得た。

キャリア製造例15

コーティング量を1.0wt%、コート時間を0.2時間、キュア温度を300℃、キュア時間を5時間、後処理時間を120分に変えた以外はキャリア製造例1と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア15を得た。

キャリア製造例16

コーティング量を1.5wt%、コート時間を0.2時間、キュア温度を220℃、キュア時間を0.05時間、後処理時間を0.3分に変えた以外はキャリア製造例1と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア16を得た。

キャリア製造例17

導電性カーボンをBET比表面積が800m²/gであ

るケッチェンブラックEC(ライオン社製)に変えた以外は、キャリア製造例7と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア17を得た。

キャリア製造例18

導電性カーボンをBET比表面積が639m²/gであるファースブラックRAVEN7000(コロンビアカーボン社製)に変えた以外は、キャリア製造例7と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア18を得た。

10 キャリア製造例19

コーティング量2wt%の内、下層の1.9wt%の被覆樹脂中の導電性カーボンを15wt%とし、表面層の0.1wt%の被覆樹脂中の導電性カーボンを17.5wt%に調整した以外は、キャリア製造例1と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア19を得た。

キャリア製造例20

コーティング量2wt%の内、下層の1.9wt%の被覆樹脂中の導電性カーボンを15wt%とし、表面層の0.1wt%の被覆樹脂中の導電性カーボンを17.5wt%に調整した以外は、キャリア製造例7と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア20を得た。

キャリア製造例21

コーティング量2wt%の内、下層の1.9wt%の被覆樹脂中の導電性カーボンを15wt%とし、表面層の0.1wt%の被覆樹脂中の導電性カーボンを2.0wt%に調整した以外は、キャリア製造例7と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア21を得た。

30 キャリア製造例22

コア材であるマンガンフェライト粒子の組成をMnO換算で5mol%、Fe₂O₃換算95mol%になるように各原材料を適量配合し、コーティング量を1.5wt%にし、コーティング時間を0.5時間にした以外は、キャリア製造例1と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア22を得た。

キャリア製造例23

コア材であるマンガンフェライト粒子の組成をMnO換算で10mol%、Fe₂O₃換算90mol%になるように各原材料を適量配合し、コーティング量を1.5wt%にし、コーティング時間を0.5時間にした以外は、キャリア製造例1と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア23を得た。

キャリア製造例24

コア材であるマンガンフェライト粒子の組成をMnO換算で20mol%、Fe₂O₃換算80mol%になるように各原材料を適量配合し、コーティング量を1.5wt%にし、コーティング時間を0.5時間にした以外は、キャリア製造例1と同様の工程でコア材を製造し、

コーティングを行い、キャリア24を得た。

キャリア製造例25

コア材であるマンガンフェライト粒子の組成をMnO換算で40mol%、Fe₂O₃換算60mol%になるように各原材料を適量配合し、コーティング量を1.5wt%にし、コーティング時間を0.5時間にした以外は、キャリア製造例1と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア25を得た。

キャリア製造例26

コア材であるマンガンフェライト粒子の組成をMnO換算で55mol%、Fe₂O₃換算45mol%になるように各原材料を適量配合し、コーティング量を1.5wt%にし、コーティング時間を0.5時間にした以外は、キャリア製造例1と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア26を得た。

キャリア製造例27

コーティング樹脂をストレートシリコン樹脂(東レ・ダウコーニング社製SR-2411)に変更した以外はキャリア製造例24と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア27を得た。

キャリア製造例28

コーティング樹脂をアクリル変性シリコン樹脂(信越化学社製KR-9706)に変更した以外はキャリア製造例24と同様の工程でコア材を製造し、コーティングを行い、キャリア28を得た。

キャリア製造例29

コア材としての磁性粒子を平均粒径(Y値)が75.2μmのマグネタイトに変え、それ以外の製造条件はキャリア製造例24と同様にしてキャリア29を得た。続いて、以下ではトナーの製造例について示す。

トナー製造例1

バインダ樹脂として、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物を原料とするポリエステル樹脂85重量部(花王社製FN118)および着色材としてカーボンブラック(ブラックパールZL;平均粒径2.4μm、比表面積138m²/g;キャボット社製)10重量部、ニグロシン染料(N-13;オリエント化学社製)1重量部、プロピレンワックス(ビスコール550P;三洋化成社製)94重量部を加え、加圧ニーダーにより、160℃、30分熔融混練し、トナー塊を得た。このトナー塊を粉碎し、さらにトナーにシリカ0.5重量部(TG820F;キャボット社製)を高速攪拌装置(ヘンシェルミキサ)により外添してトナー1を得た。

トナー製造例2

トナー2は、バインダ樹脂をビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物からポリエステル樹脂に変え、他はトナー1と同様にして試作した。

トナー製造例3

トナー3は、バインダ樹脂をビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物からスチレンアクリル樹脂に変

え、他はトナー1と同様にして試作した。

トナー製造例4

トナー4は、バインダ樹脂をトナー2に用いたポリエステル樹脂80%とトナー3に用いたスチレンアクリル樹脂20%に変え、他はトナー1と同様にして試作した。次に前述した、キャリア製造例およびトナー製造例から選択したキャリアとトナーを用いた実施例について示す。

実施例1

10 キャリア1とトナー1を、トナー濃度が4.5wt%になるように現像剤を調整した。この現像剤を、プロセス速度が1152mm/sである高速プリンタF6760D(富士通社製)により、実機印刷試験を行った。

【0082】その評価結果を図2に示す。それらによると初期トナー帯電量は20.1μC/gであり、100万枚後の帯電量は21.6μC/gであった。また電気抵抗は初期が10⁵~10⁶Ωcmであり、100万枚後でも変化が見られなかった。さらに印字濃度はコニカデンシトメーター(PDA-65)を用い測定したところ、初期1.35であり、100万枚後では1.33であった。かぶりを測定したところ初期から100万枚後まで変化無し(○)のレベルであった。

【0083】実機印刷試験による評価の判定基準を以下のように行った。

【0084】(1)帯電量変化:Δ(初期帯電量-100万枚後印刷後の帯電量)

2μC/g以内 ◎

2.1~5.0μC/g ○

5.1~10.0μC/g △

30 10.1μC/g以上 ×

(2)抵抗変化:Δ(初期の電気抵抗-100万枚後印刷後の電気抵抗)

ほとんど無し ◎

10¹Ω·cm ○

10²Ω·cm △

10³Ω·cm ×

(3)印字濃度(100万枚後)

コニカデンシトメーター(PDA-65)を用い測定し、100万枚後の値で判定した。

【0085】

1.31以上 ◎

1.21~1.30 ○

1.10~1.20 △

1.10未満 ×

(4)かぶり:目視による判定。

【0086】

無し ○

許容レベル △

多い ×

50 上記各項目について点数による重み付けを行い、総合計

で最終的な評価とした。

【0087】各項目の判定点

◎ 5点

○ 3点

△ 2点

× 1点

総合計による評価（総合判定）

17～18点 ◎（優：非常に良い）

14～16点 ○（良：良い）

9～13点 ○△（良可：許容レベル）

7～8点 △（可：許容下限レベル）

6点以下 ×（不可：悪い）

以上のような評価結果および総合判定によると、本実施例1はトナー帯電量、電気抵抗変化、印字濃度、かぶりの点全てで非常に良好であり、高速での現像においても長期にわたり安定した機能を発揮した。

実施例2～14

キャリア2～14をトナー1と組み合わせ、実施例1と同様にして評価を行った。各実施例に用いたキャリアとトナーの組み合わせ、それらの評価結果および判定結果は図2に示した通りである。

比較例1

キャリア15をトナー1と組み合わせ、実施例1と同様にして評価を行った。評価結果および判定結果は図2に示した通りである。

比較例2

キャリア16をトナー1と組み合わせ、実施例1と同様にして評価を行った。評価結果および判定結果は図2に示した通りである。

実施例15～27

キャリア17～29をトナー1と組み合わせ、実施例1と同様にして評価を行った。各実施例に用いたキャリアとトナーの組み合わせ、それらの評価結果および判定結果は図2に示した通りである。

実施例28

キャリア2をトナー2と組み合わせ、実施例1と同様にして評価を行った。評価結果および判定結果は図2に示した通りである。

実施例29

キャリア2をトナー3と組み合わせ、実施例1と同様にして評価を行った。評価結果および判定結果は図2に示した通りである。

実施例30

キャリア2をトナー4と組み合わせ、実施例1と同様にして評価を行った。評価結果および判定結果は図2に示した通りである。

実施例31

キャリア11とトナー1を、トナー濃度が4.5wt%になるように現像剤を調整した。この現像剤を、前述のプリンタ装置を低速に改良しプロセス速度を800mm

/sとした装置を用い、実施例1と同様に実機印刷試験を行った。評価結果および判定結果は図2に示した通りである。

実施例32

キャリア11とトナー1を、トナー濃度が4.5wt%になるように現像剤を調整した。この現像剤を、前述のプリンタ装置を低速に改良しプロセス速度を500mm/sとした装置を用い、実施例1と同様に実機印刷試験を行った。評価結果および判定結果は図2に示した通りである。

比較例3

市販されているA社のシリコンコートキャリアの2成分現像剤を用いて、上記したプロセス速度が1152mm/sである高速プリンタF6760D（富士通社製）により、実機印刷試験を行った。評価結果および判定結果は図2に示した通りである。

比較例4

市販されているB社のシリコン樹脂コートキャリアの2成分現像剤を用いて、上記したプロセス速度が1152mm/sである高速プリンタF6760D（富士通社製）により、実機印刷試験を行った。評価結果および判定結果は図2に示した通りである。次に、前述した2成分現像剤を用いることで好適な画像形成を可能とした画像形成装置の1例を示す。本実施例の2成分現像剤は、現像後の定着方法を特に限定するものではなく、従来広く採用されているヒートロール等を用いた熱加圧型の定着装置を用いることができる。しかし、1m/s以上、例えば1m/s～10m/sである高速プロセスではヒートロール定着より、用紙等の記録媒体の厚さ等による影響が少ないフラッシュ定着がより好ましい。そして、その際に用いる感光体としては、装置側の長寿命化を図る観点から、耐磨耗性の悪い有機感光体より高硬度を有するアモルファスシリコンからなる感光体を採用することが望ましい。ここではフラッシュ定着方式を用いた画像形成装置1を示す。

【0088】図3は、2成分現像方式の画像形成装置1の一部概要を模式的に示す図である。本装置1は例えばプロセス速度1152mm/sの高速現像タイプであり、アモルファスシリコンからなる感光体10の周辺に、帯電器20、露光手段30、現像手段40、転写器50、クリーナ60、除電器70、キセノンフラッシュランプ81を有するフラッシュ定着器80等が配設されている。

【0089】現像手段40は現像剤容器41、現像ローラ43及び図示せぬ攪拌羽等を含み、現像剤容器41内のトナー粒子TOとキャリア粒子CAを接触させて所定の帯電量がトナーに付与されるようになっている。ここで用いる2成分現像剤として、例えば実施例で示したキャリア1とトナー1を用いることができ、トナー帯電状態、キャリアの電気抵抗変化、印字濃度及びかぶり全て

の点で優れ、高速での現像においても長期に亘り安定した機能を発揮する。よって、このような画像形成装置によれば、長期に亘り良好な画像形成を保證できる。なお、トナー粒子はブラックトナーの他、カラートナーでもよいこと言うまでもない。

【0090】以上、本発明の好ましい実施例について詳述したが、本発明に係る特定の実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

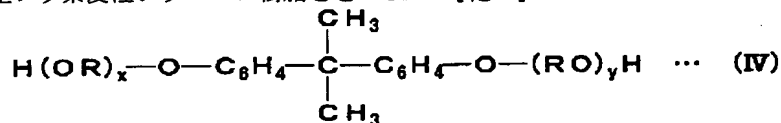
【0091】なお、以上の説明に関して更に以下の付記を開示する。

【0092】（付記1） 磁性粒子の表面を少なくとも樹脂でコーティングしたキャリアと、絶縁性のトナーとを含む電子写真用の2成分現像剤であって、前記磁性粒子の平均粒子径が30～90μmであり、かつ前記キャリアの凝集度が2～15%であることを特徴とする2成分現像剤。

【0093】（付記2） 前記キャリアは磁性粒子の表面を少なくとも架橋型シリコン樹脂でコーティングして形成され、前記シリコン樹脂のクロロホルム可溶分が5～20%であることを特徴とする付記1記載の2成分現像剤。

【0094】（付記3） 前記キャリアは磁性粒子の表面を少なくとも導電性カーボンと架橋型フッ素変性シリコン樹脂とを含有する樹脂によりコーティングして形成され、前記磁性粒子表面の70～95%が0.3～5μmのコーティング層で被覆されていることを特徴とする付記1記載の2成分現像剤。

【0095】（付記4） 磁性粒子の表面を少なくとも導電性カーボンと架橋型フッ素変性シリコン樹脂とを*30



（式中、Rはエチレン又はプロピレン基、x、yはそれぞれ1以上の整数で示される。）

（付記9） 磁性粒子の表面を少なくとも導電性カーボンと架橋型フッ素変性シリコン樹脂とを含有する樹脂によりコーティングしたキャリアと、絶縁性のトナーとを含む2成分現像剤により画像形成を行う画像形成装置であって、前記磁性粒子表面の70～95%が0.3～5μmの前記コーティング層で被覆され、かつ当該コーティング層のクロロホルム可溶分が5～20%であり、さらに前記磁性粒子の平均粒子径が30～90μmであり、かつキャリアの凝集度が2～15%である前記キャリアを用いて現像を行うことを特徴とする画像形成装置。

【0101】（付記10） プロセス速度が1m/s～10m/sであることを特徴とする付記9記載の画像形

*含有する樹脂によりコーティングしたキャリアと、絶縁性のトナーとを含む電子写真用2成分現像剤であって、前記磁性粒子表面の70～95%が0.3～5μmの前記コーティング層で被覆され、かつ当該コーティング層のクロロホルム可溶分が5～20%であり、さらに前記磁性粒子の平均粒子径が30～90μmであり、かつキャリアの凝集度が2～15%であることを特徴とする2成分現像剤。

【0096】（付記5） 前記コーティング層に含有した導電性カーボンは、BET法による比表面積で700～1500m²/gを有することを特徴とする付記3又は4に記載の2成分現像剤。

【0097】（付記6） 前記コーティング層のカーボン含有率が、キャリアの厚み方向で連続的ないし不連続に変化しており、コーティング層のカーボン含有量が内側よりも表面側で多いことを特徴とする付記3から5のいずれかに記載の2成分現像剤。

【0098】（付記7） 前記磁性粒子が下記式（I）
(MnO)_x(Fe₂O₃)_y …… (I)

〔式中のx、yはmol比を示し、かつ条件x+y=100、x=10～45を満足する。〕を満たすマンガンフェライトであることを特徴とする付記1から6のいずれかに記載の2成分現像剤。

【0099】（付記8） 前記トナーが少なくとも下記式（IV）で示されるビスフェノールAのアルキレンオキサライド付加物を成分として有するポリエステル樹脂を含むことを特徴とする付記1から7のいずれかに記載の2成分現像剤。

【0100】

【化3】

成装置。

【0102】

【発明の効果】以上詳述したところから明らかなように、請求項1記載の発明によれば、過剰帯電によるチャージアップがなく長期に亘り安定したトナー帯電を得ることができる2成分現像剤を提供できる。

【0103】また、請求項2記載の発明によれば、長寿命化が図れ、連続印刷によるチャージアップを抑制することができる2成分現像剤を提供できる。

【0104】また、請求項3記載の発明によれば、適度なチャージを得ることができ、耐磨耗性をアップさせることもできる2成分現像剤を提供できる。

【0105】また、請求項4記載の発明によれば、適度なチャージを得ることができ、耐磨耗性をアップさせることができる。よって、連続印刷によるチャージアップ

を抑制することができ長期に亘り安定したトナー帯電が可能で2成分現像剤を提供できる。

【0106】さらに、請求項5の発明によれば、長期に亘り良好な画像形成を保證できる画像形成装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で示した2成分現像剤の評価結果を示した図（その1）である。

【図2】実施例で示した2成分現像剤の評価結果を示した図（その2）である。

【図2】

実施例で示した2成分現像剤の評価結果を示した図（その2）

70℃15分 度	現像剤	加減度 (%)	減速率 (%)	トナー帯電の過剰抑制		電圧抵抗特性		印字濃度		総合判定
				帯電率(μC/μ) 初期	判定	初期	判定	初期	判定	
実施例1	1	7.6	6.1	20.1	21.6	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.35	1.33	○
実施例2	1	14.4	6.8	20.5	25.2	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.36	1.25	○
実施例3	1	2.2	5.7	20.5	20.9	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.35	1.28	○
実施例4	1	11.1	7.0	19.8	22.3	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.35	1.28	○
実施例5	1	3.9	6.3	20.9	21.7	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.35	1.30	○
実施例6	1	8.6	18.0	20.9	20.9	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.38	1.28	○
実施例7	1	8.6	0.5	20.6	25.8	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.34	1.28	○
実施例8	1	6.3	40.0	20.8	14.1	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.24	1.31	○
実施例9	1	6.0	0.9	20.6	22.0	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.35	1.28	○
実施例10	1	8.5	6.5	20.9	21.5	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.35	1.35	○
実施例11	1	12.9	5.8	20.3	25.0	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.37	1.21	○
実施例12	1	8.5	6.9	19.9	21.5	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.35	1.32	○
実施例13	1	13.0	35.8	20.5	24.5	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.38	0.82	○
実施例14	1	12.4	0.9	20.5	29.8	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.38	0.88	○
比較例1	1	15	0.2	21.1	45.1	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.28	0.41	×
比較例2	1	30.8	42.5	19.2	42.8	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.34	0.32	×
実施例15	1	17	10.8	19.5	27.3	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.35	1.24	○
実施例16	1	18	12.1	20.3	31.2	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.30	0.89	×
実施例17	1	19	8.5	20.2	20.3	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.35	1.35	○
実施例18	1	20	7.1	20.2	23.0	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.35	1.35	○
実施例19	1	21	11.3	20.9	32.1	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.31	0.77	×
実施例20	1	22	8.3	19.9	22.1	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.35	1.02	×
実施例21	1	23	8.6	20.1	20.9	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.30	1.25	○
実施例22	1	24	8.3	20.8	21.2	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.33	1.27	○
実施例23	1	25	7.8	20.9	20.5	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.35	1.28	○
実施例24	1	26	7.1	21.5	17.5	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.35	1.19	△
実施例25	1	27	8.5	19.3	22.5	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.34	1.22	○
実施例26	1	28	14.8	18.2	31.5	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.32	1.07	×
実施例27	1	29	8.4	20.3	15.8	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.41	1.27	○
実施例28	2	2	14.4	20.6	25.1	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.35	1.19	○
実施例29	3	2	14.4	20.8	10.2	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.35	1.39	△
実施例30	4	2	14.4	20.8	19.9	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.36	1.27	△
実施例31	1	11	12.9	20.3	20.9	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.37	1.28	○
実施例32	500	1	11	20.3	17.8	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	1.37	1.36	△
比較例3	1152	A社市販現像剤	19.7	32.5	99	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	0.82	0.21	×
比較例4	1152	B社市販現像剤	0.5	34.8	20.8	10 ³ ~10 ⁴	10 ³ ~10 ⁴	0.53	0.32	×

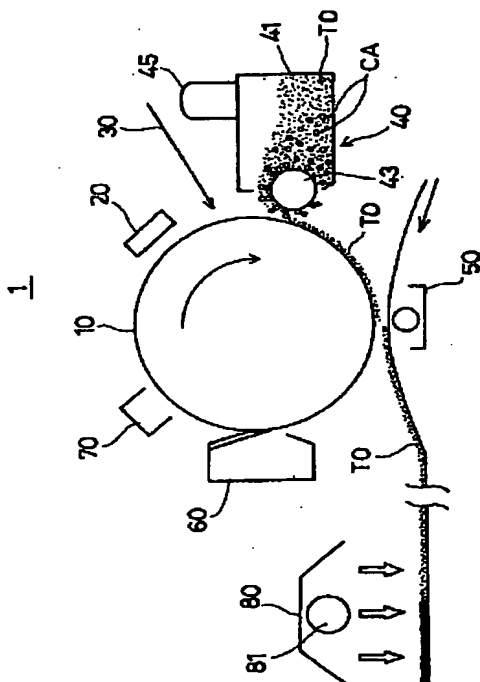
【図 1】

実施例で示した2成分現像剤の評価結果を示した図（その1）

[illegible]

【図3】

2成分現像方式の正像形成装置の一部概要を模式的に示す図



フロントページの続き

(72)発明者 石丸 聖次郎
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(72)発明者 片桐 善道
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(72)発明者 佐藤 祐二
千葉県柏市十余二217番地 パウダーテッ
ク株式会社内

(72)発明者 板越 剛
千葉県柏市十余二217番地 パウダーテッ
ク株式会社内

(72)発明者 小林 弘道
千葉県柏市十余二217番地 パウダーテッ
ク株式会社内

Fターム(参考) 2H005 BA06 CA12 CA17 CB18 EA05
EA10 FA01